

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION**

(11) 5-107761 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP

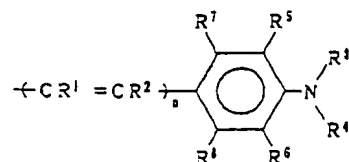
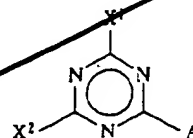
(21) Appl. No. 3-271363 (22) 18.10.1991

(71) MITSUBISHI KASEI CORP (72) HIDEKI NAGASAKA(2)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> G03F7/028, B41C1/05, G03C1/675, G03F7/027, G03F7/029, G03F7/031, H01L21/027

**PURPOSE:** To obtain a high sensitivity to visible rays and more particularly long wavelength rays of 488nm by incorporating a specific compd., s-triazidine deriv. and activator generating active radicals which are respectively specific into the above compsn.

**CONSTITUTION:** The sensitizer expressed by formula I and at least one kind of the activators which can generate the active radicals at the time of photoirradiation in the copresence of the sensitizer are incorporated into the photopolymerizable compsn. contg. at least the addition polymerizable compd. having at least one piece of ethylenic unsatd. double bonds and a photopolymn. initiator system. In the formula I, -A is expressed by formula II; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> respectively denote -A, alkyl group, aralkyl group, aryl group, heterocyclic group, etc.; in the formula II, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> respectively denote a hydrogen atom, alkyl group, etc., R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> respectively denote an alkyl group which may have substituents; R<sup>5</sup> to R<sup>8</sup> respectively denote a hydrogen atom, alkyl group, etc.; (n) denotes 0, 1 or 2.

**(54) RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD**

(11) 5-107762 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 3-269865 (22) 18.10.1991

(71) FUJITSU LTD (72) SATOSHI TAKECHI

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> G03F7/038, G03F7/004, G03F7/029, G03F7/30, G03F7/38, H01L21/027

**PURPOSE:** To form a resist pattern having high sensitivity, excellent dry etching resistance and resolution with far UV as a light source.

**CONSTITUTION:** When a resist compsn. consisting of an alkali-soluble polymer, melamine or a deriv. thereof and a substance which generates an acid under irradiation is exposed and chemically amplified by baking and a resist pattern is formed, a maleimide or a copolymer of maleimide with an alicyclic compd. is used as the alkali-soluble polymer and a substrate to be treated is coated with the resist compsn. This compsn. is selectively exposed, baked and developed with alkali to form a resist pattern.

**(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

(11) 5-107763 (A) (43) 30.4.1993 (19) JP

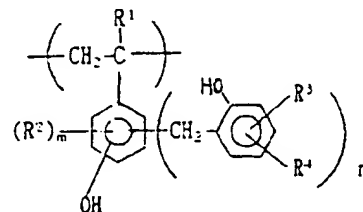
(21) Appl. No. 3-296646 (22) 17.10.1991

(71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) TORU KAJITA(3)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> G03F7/039, G03F7/023, H01L21/027

**PURPOSE:** To improve the developability, pattern shape, heat resistance, film retentivity and resolution of a radiation sensitive resin compsn. and to make this compsn. suitable for use as a resist by incorporating a polymer having specified repeating units and a radiation sensitive agent.

**CONSTITUTION:** A polymer having repeating units represented by the formula and a radiation sensitive agent are incorporated. In the formula, R<sup>1</sup> is H or methyl, R<sup>2</sup> is H, alkyl, aralkyl, aryl or halogen, each of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is H, alkyl, aralkyl, aryl or halogen, (m) is 0, 1, 2 or 3, (n) is 1, 2 or 3 and m+n<4. A compd. which generates an acid under irradiation or a compd. which is decomposed by irradiation and crosslinks the polymer is preferably used as the radiation sensitive agent. The photo-acid initiator is, e.g., an onium salt, a halogen-compd. or a diazoketone compd.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-107762

(43) 公開日 平成5年(1993)4月30日

(51) InLCL <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/029		9019-2H	
	7/30		7124-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-269865

(22) 出願日 平成3年(1991)10月18日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物とレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 レジストパターンの形成方法に関し、遠紫外光を光源として耐ドライエッチング性と解像性の優れた高感度のレジストパターンを形成することを目的とする。

【構成】 アルカリ可溶性重合体と、メラミン或いはこの誘導体と、放射線照射により酸を発生する物質よりなり、露光後ベークを行って化学増幅し、レジストパターンを形成するレジストにおいて、レジストを構成するアルカリ可溶性重合体としてマレイミド或いはマレイミドと脂環族化合物との共重合体を使用することを特徴としてレジスト組成物を作り、このレジストを被処理基板上に被覆して選択露光を行い、露光後ベークを行った後にアルカリ現像することを特徴としてレジストパターンを形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性重合体と、メラミン或いは該メラミンの誘導体と、放射線照射により酸を発生する物質よりなり、露光後バークを行って化学増幅し、レジストパターンを形成するレジストにおいて、該レジストを構成する前記アルカリ可溶性重合体としてマレイミド或いは該マレイミドと脂環族化合物との共重合体を使用することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 前項1記載のレジストを被処理基板上に被覆して選択露光を行い、露光後バークを行った後にアルカリ現像することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は遠紫外光を光源として耐ドライエッチング性と解像性の優れた高感度なレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】 半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されているが、これは導線線路や電極などの微細化により実現されたものであり、現在では最少パターン幅が1 $\mu$ m未満（サブミクロン）のものまで実用化されている。

【0003】 そして、微細なレジストパターンを形成する露光光源として当初は紫外線が用いられていたが、波長による制限から、光も短波長へ移行し遠紫外光を用いてパターン形成が行われるようになった。

【0004】 然し、このような遠紫外光を用いて露光を行うと従来のレジストでは光の吸収が大きすぎ解像性が低下するので使用できない。そこで、かかる波長において感度と解像性に優れたレジストの実用化が進められている。

## 【0005】

【従来の技術】 従来のレジストにおいてはプラズマエッチングなどに対する耐ドライエッチング性を得るために芳香環（ベンゼン環）を有する樹脂、例えばフェノールノボラック樹脂をベースとするものが数多く開発されてきた。

【0006】 然し、芳香環を有する樹脂は遠紫外光に対して吸収が大きく、解像性が低下するために遠紫外光を光源とするパターンニングにおいて微細化に対応するだけのパターン精度を得ることはできない。

【0007】 また、耐熱性も充分ではない。そこで、芳香環を含まず、透明性に優れ、且つ充分な耐ドライエッチング性を備えたレジストの実用化が望まれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 遠紫外光の波長領域での使用に適するレジストの必要条件は、

- ① 遠紫外の波長領域での吸収が少なく、高解像性をもつこと、
- ② 高感度であること、

③ 耐ドライエッチング性が優れていること、などである。

【0009】 然し、これらの条件を十分に満たしたレジストは未だ開発されていない。そこで、これを満足するレジストを開発し、実用化することが課題である。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の課題はアルカリ可溶性重合体と、メラミン或いはこの誘導体と、放射線照射により酸を発生する物質よりなり、露光後バークを行って化学増幅し、レジストパターンを形成するレジストにおいて、レジストを構成するアルカリ可溶性重合体としてマレイミド或いはマレイミドと脂環族化合物との共重合体を使用することを特徴としてレジスト組成物を作り、このレジストを被処理基板上に被覆して選択露光を行い、露光後バークを行った後にアルカリ現像することを特徴としてレジストパターンを形成することにより解決することができる。

## 【0011】

【作用】 アルカリ可溶性重合体とメラミン或いはこの誘導体と酸発生剤とよりなり、露光後バークを行うことによりパターンを形成するレジスト組成物は公知であるが、発明者はアルカリ可溶性材料としてマレイミドを選んだ。

【0012】 ここで、マレイミドおよびこの誘導体は遠紫外光に対して透明であって耐熱性に優れており、NE基を有するためにアルカリ可溶性である。発明者は更に耐ドライエッチング性を向上させる方法としてビニルシクロヘキサンやノルボルネンのような脂環族化合物に着目した。

【0013】 これらの化合物は遠紫外光に対して透明であり、耐ドライエッチング性に優れている。然し、この材料単独ではイオン重合しにくいために扱いにくいと云う問題がある。

【0014】 そこで、発明者はこの化合物をマレイミドと共重合させることによりラジカル重合を可能にしたものである。かかる共重合体はマレイミド単独よりも耐ドライエッチング性に優れ、且つマレイミドのもつNE基によりアルカリ可溶性である。

【0015】 また、マレイミドおよびこの共重合体は酸触媒のもとでメラミン化合物と架橋して不溶化する性質がある。そこで、本発明はマレイミドおよび脂環族化合物との共重合体をアルカリ可溶性重合体として用い、メラミン或いはこの誘導体および酸発生剤と組合せて遠紫外光用のレジスト組成物を構成するものである。

## 【0016】

## 【実施例】

実施例1： ビニルシクロヘキサン10gとマレイミド4gをジメチルホルムアミド(DMF)と1,4-ジオキサンの混合溶液に溶した後、開始剤としてアゾイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、80℃で5時間重合した。

【0017】次に、濃縮してからテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、エーテルで沈澱させて精製した。その結果、2 g の共重合体を得ることができ、この組成比は 4 : 6 であった。

【0018】次に、このポリマーに対し、メラミンの誘導体 (品名 M-100, 住友化学) を 15 重量部と酸発生剤としてオニウム塩 ( $\text{DPI}^+ \text{PF}_6^-$ ) を 3 重量部加えてメチルセルソルブアセテート (MCA) に溶解してレジストとした。

【0019】このレジストを Si 基板上に  $0.8 \mu\text{m}$  の厚さにスピンコートした後、 $80^\circ\text{C}$  で加熱して乾燥させた後、Xe-Hg ランプで 100 秒間に亘って露光した後、 $100^\circ\text{C}$  で露光後バーク (Post Exposure bake) を行い、引き続きテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いてアルカリ現像することにより  $0.6 \mu\text{m}$  ライン・アンド・スペースパターンを得ることができた。なお、このレジストの透過率は約 60% ( $1 \mu\text{m}$  厚) であった。

【0020】次に、このレジスト薄膜を  $\text{CF}_4$  ガスを用いてエッチングを行った結果、このエッチングレートはポリメチルメタクリレート (PMMA) の約 60% であった。

実施例 2 : 実施例 1 においてビニルシクロヘキサンの代わりにノルボルネンを用いても同様に共重合体を得ることができ、この分解温度は  $400^\circ\text{C}$  であった。

【0021】次に、このポリマーに対し、メラミンの誘

導体 (品名 M-100, 住友化学) を 15 重量部と酸発生剤としてオニウム塩 ( $\text{DPI}^+ \text{PF}_6^-$ ) を 3 重量部加えてメチルセルソルブアセテート (MCA) に溶解してレジストとした。

【0022】このレジストを Si 基板上に  $0.8 \mu\text{m}$  の厚さにスピンコートした後、 $80^\circ\text{C}$  で加熱して乾燥させた後、Xe-Hg ランプで 100 秒間に亘って露光した後、 $100^\circ\text{C}$  で露光後バークを行い、引き続き TMAH 水溶液を用いてアルカリ現像することにより  $0.6 \mu\text{m}$  ライン・アンド・スペースパターンを得ることができた。

10 【0023】なお、このレジストの透過率は約 70% ( $1 \mu\text{m}$  厚) であり、また得られたパターンを  $160^\circ\text{C}$  に加熱してもパターンの乱れは認められなかった。また、このレジスト薄膜を  $\text{CF}_4$  ガスを用いてエッチングを行った結果、このエッチングレートはフォトリソレジスト (品名 NPB 長瀬産業) と同等であった。

【0024】実施例 3 : 実施例 1 および 2 において架橋剤として使用したメラミンの誘導体 (品名 M-100, 住友化学) の代わりに同様のメラミン誘導体 (品名 M-100 C 住友化学) を用いても同様な結果が得られた。

20 【0025】

【発明の効果】本発明の実施により遠紫外の波長領域に吸収がなく、高感度であり、またドライエッチング耐性に優れたレジストを作ることができ、このレジストの使用により高精度のパターン形成が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/38

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 1 1

片内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所